



TITLE:

効率的有機分子変換反応を可能とする新規金属触媒の設計と合成

AUTHOR(S):

中村, 正治

CITATION:

中村, 正治. 効率的有機分子変換反応を可能とする新規金属触媒の設計と合成. 京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 2020, 2019: 12-12

ISSUE DATE:

2020-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/251094>

RIGHT:

効率的有機分子変換反応を可能とする新規金属触媒の設計と合成

Design and Synthesis of Metal Catalysts toward Efficient Organic Molecular Transformation

京都大学化学研究所 中村 正治

研究成果概要

クロスカップリング反応は工業化学プロセスにおける最も重要な基盤化学技術の一つであり、液晶や EL 材料、医薬品の分子骨格構築に幅広く利用されている。従来のクロスカップリング反応はパラジウム等の貴金属触媒を用いて行われてきたが、地殻埋蔵量が少なく、地域偏在性も高い貴金属の利用は持続的な社会構築という観点から必ずしも望ましいことではない。加えて、貴金属の多くは生態系への悪影響が懸念される環境負荷の大きな元素であり、実用プロセスにおいては製品への残留度が問題になることが多い。我々はこの様な問題を解決するために、遷移金属の中で最も高い地殻埋蔵量を有する鉄に着目した触媒開発に取り組んできた。鉄は安定供給が可能であるだけでなく、毒性が極めて低いという特徴を有する。さらに、イオン化傾向が高い鉄は、酸性や塩基性水溶液による簡単な洗浄操作によって残留濃度を ppb オーダーに減らすことができるという実用上の利点を有する。

上述の背景から、我々の研究グループでは、鉄を触媒としたクロスカップリング反応の開発に取り組み、これまでに熊田－玉尾－Corriu, 鈴木－宮浦, 根岸, 菌頭カップリング反応などの炭素－炭素結合生成反応を実現してきた。本課題では、官能基選択的な炭素－窒素結合生成反応「鉄触媒 C－N カップリング反応」の開発を行い、無保護のハロカルバゾールと様々なジアリールアミンの選択的な C－N カップリング反応を鉄触媒で実現した。さらに京都大学化学研究所梶らによって開発された熱活性化遅延蛍光 (TADF) 化合物 DACT-II の短段階合成への応用を示した (上図)。DFT 計算を用いた反応機構研究から、反応系中平衡混合物として存在する複数の鉄二核テトラアミド中間体のうちの一つから選択的な還元的脱離が起こることによって、単一の生成物が得られることが明らかとなった (右図)。さらなる触媒開発・反応設計へと繋がる知見を与える結果である。京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムにより、迅速な検討ができた。

発表論文(謝辞なし)

“Iron-Catalyzed Chemoselective C－N Coupling Reaction: A Protecting-Group-Free Amination of Aryl Halides Bearing Amino or Hydroxy Groups.” Aoki, Y.; Toyoda, T.; Kawasaki, H.; Takaya, H.; Sharma, A. K.; Morokuma, K.; Nakamura, M. *Asian J. Org. Chem.* **2020**, DOI: 10.1002/ajoc.201900641

